

TREATING LIQUID FOR SEMICONDUCTOR WAFER

Patent number: JP6041773
Publication date: 1994-02-15
Inventor: HIRATSUKA HACHIRO; MIYASHITA MORIYA; KATOU RUMIKO
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
Classification:
- international: C23F1/40; C23G1/14; C30B33/10; H01L21/304; C23F1/10; C23G1/14; C30B33/00; H01L21/02; (IPC1-7): C23G1/14; C23F1/40; C30B33/10; H01L21/304
- european:
Application number: JP19930103191 19930428
Priority number(s): JP19930103191 19930428; JP19920125025 19920518

Report a data error here

Abstract of JP6041773

PURPOSE: To provide a treating liquid for semiconductor wafers to easily and effectively remove both of particles and metals by adding an adsorption preventing agent which suppresses adsorption of metals into the treating liquid consisting of a water-base solvent and an alkali component.

CONSTITUTION: An adsorption preventing agent which suppresses adsorption of metal to the surface of wafers is added to the wafer treating liquid consisting of a water-base solvent and an alkali component. The alkali component is preferably at least one of NH₄OH, NaOH, KOH, choline, and a mixture of these. As for the adsorption preventing agent, a chelating agent is used, and especially, a compd. of phosphoric acid having -CH₂PO₃H₂ in the structural formula is preferably used. The amt. of this agent to be added is preferably 1-200mg/l. If necessary, HCl and/or HF is incorporated into the treating liquid, and further, an oxidant such as H₂O₂ may be added. The treating liquid has a good effect on removing both of particles and metal impurities, and enables simplification of the cleaning process.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41773

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 G 1/14		9271-4K		
C 2 3 F 1/40		8414-4K		
C 3 0 B 33/10		7821-4G		
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-103191	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成5年(1993)4月28日	(72)発明者	平 塚 八 郎 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会 社東芝堀川町工場内
(31)優先権主張番号	特願平4-125025	(72)発明者	宮 下 守 也 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会 社東芝堀川町工場内
(32)優先日	平4(1992)5月18日	(72)発明者	加 藤 るみ子 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会 社東芝堀川町工場内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 半導体ウェーハ処理液

(57)【要約】

【目的】 パーティクル、金属の双方に対し良好な除去効果を有するとともに、洗浄工程の簡略化を図ることができる半導体ウェーハ用処理液を提供すること。

【構成】 水性溶媒とアルカリ性成分とからなるウェーハ処理液であって、該処理液中に、ウェーハ表面への金属の吸着作用を抑制する吸着防止剤が添加されてなることを特徴とする半導体ウェーハ処理液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水性溶媒とアルカリ性成分とからなるウェーハ処理液であって、該処理液中に、ウェーハ表面への金属の吸着作用を抑制する吸着防止剤が添加されてなることを特徴とする、半導体ウェーハ処理液。

【請求項2】アルカリ性成分が、 NH_4OH 、 NaOH 、 KOH 、コリン（ $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{OH}$ ）およびこれらの混合物からなる群より選択された少なくとも1種からなる、請求項1に記載の半導体ウェーハ処理液。

【請求項3】吸着防止剤が、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ を構造式中に有する化合物からなる、請求項1に記載の半導体ウェーハ処理液。

【請求項4】吸着防止剤が、エチレンジアミン-N、N、N'、N'-テトラキス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N、N'-ビス（メチレンホスホン酸）およびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種からなる、請求項3に記載の半導体ウェーハ処理液。

【請求項5】吸着防止剤が、エチレンジアミン-N、N、N'、N'-四酢酸、トランス-1，2-シクロヘキサジアミン-N，N，N'，N'-四酢酸、N，N-ジ（ヒドロキシルエチル）グリシン、1，3-ジアミノプロパン-2-オール-N，N，N'，N'-四酢酸、ジエチレントリアミン-N，N，N'，N''，N''-五酢酸、エチレンジアミン-N，N'-二酢酸、エチレンジアミン-N，N'-ニプロピオン酸、N-エドロキシエチルエチレンジアミン-N，N'，N'-三酢酸、グリコールエーテルジアミン-N，N，N'，N'-四酢酸、ヘキサメチレンジアミン-N，N，N'，N'-四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1，2-ジアミノ-N，N，N'，N'-四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレンテトラミン-N，N，N'，N''，N'''，N''''-六酢酸、4，7-ジフェニル-2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン、4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン、4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ジフェニルアミン、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン、N-シナモイル-N-フェニルヒドロキシルアミン、3，3'-ビス〔N，N-ジ（カルボキシルメチル）アミノメチル〕フルオロセイン、4-メチルンベリフェロン-8-メチレンイミノ二酢酸、1-（1-ヒドロキシ-4-メチル-2-フェニルアゾ）-2-ナフトール-4-スルホン酸、2，5-ジクロロ-3，6-ジヒドロキシー-p-ベンゾキノン、ジアンチピリルメタン、1-（2-ヒドロキシアゾ）-2-ヒドロキシベンゼン、2，2'-ジピリジル、ベンジジン-3，3'-ジカルボキシル-N，N'-四酢酸、2-フ

リルジオキシム、3，3'-ジ（N-カルボキシメチルアミノメチル）-θ-クレソルスルホンフタレイン、2，2'-ビベンゾオキサゾリン、3，3'-ジ（N-カルボキシメチルアミノメチル）チモールスルホンフタレイン、プルプリック酸、2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン、θ-ニトロフェニルアルソン酸、2-ニトロソ-5-（N-プロピル-N-スルフォプロピルアミノ）フェノール、2-ニトロソ-5-（N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ）フェノール、2-ヒドロキシ-1-（2-ヒドロキシ-4-スルフォ-1-ナフチルアゾ）-3-ナフトイック酸、1-（2-ピリジルアゾ）-2-ナフトール、2，2'-2''-ニトリロトリエタノール、4，4，4-トリフルオロ-1-フェニル-1，3-ブタネジオン、2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタネジオン、4，4，4-トリフルオロ-1-（2-フリル）-1，3-ブタネジオン、1，1，1-トリフルオロ-2，4-ペンタネジオン、4，4，4-トリフルオロ-1-（2-チエニル）-1，3-ブタネジオンおよびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種からなる、請求項1に記載の半導体ウェーハ処理液。

【請求項6】吸着防止剤の添加量が、1～200mg/リットルの範囲である、請求項1に記載の半導体ウェーハ処理液。

【請求項7】pH5～7の水溶液中に、ジエチレントリアミン-N，N，N'，N''，N''-五酢酸、ジキノリル-8，8'-ジスルフィド、4-クロロ-6-（2，4-ジヒドロキシフェニルアゾ）-1-ヒドロキシベンゼン-2-スルホン酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、α，β，γ，δ-テトラフェニルボルフィンテトラスルホン酸、2，4，6-トリス（2-ピリジル）-s-トリアジンからなる群から選ばれた少なくとも1種あるいは2種以上の混合物が1～200mg/リットルの範囲で添加されてなる、半導体ウェーハ処理液。

【請求項8】HClおよび/またはHFを含む、請求項7に記載の半導体ウェーハ処理液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体ウェーハの処理液に関し、特に、高洗浄度な仕上り表面が要求されるシリコンウェーハの洗浄に好適な半導体ウェーハ処理液に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来の半導体ウェーハの洗浄液としては、下表に示されるように、酸性の洗浄液とアルカリ性の洗浄液とに大別することができる。

組 成	除去可能なもの
(1) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	重金属

酸性の	(2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	有機物、重金属
洗浄液	(3) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$	重金属、酸化膜
	(4) $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	重金属
	(5) $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	シリコン
アルカ	(6) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	有機物、パーティクル
リ性の	(7) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$	シリコン酸化物
洗浄液	(8) $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	有機物、パーティクル

上述した従来の洗浄液のうち、酸性洗浄液においては、洗浄処理後のパーティクルの除去効果が必ずしも良好ではなく、また洗浄後にウェーハ表面に微量の有機物や水分が残存するという問題がある。さらに、洗浄液が酸性であることから酸ミストの拡散により製造装置やクリーンルーム等に腐食が発生し易くなるという問題もある。

【0003】一方、アルカリ性洗浄液においては、金属不純物の除去が困難であり、洗浄液中の金属が液中濃度に対応したウェーハ表面に吸着し、これによる逆汚染現象が発生するという問題がある。

【0004】ところで、上述した欠点を緩和する方法として、酸性またはアルカリ性の洗浄液のうちの一方の洗浄液を用いて一旦洗浄を行った後、他方の洗浄液で再び洗浄することが考えられるが、この方法では洗浄工程が複雑化し、洗浄コストの上昇を招くという新たな問題を生じさせる。

【0005】さらに、特公昭53-20377号、特開昭63-114131号、特開平3-219000号ならびに特開平4-130100号は、キレート剤を添加してなる洗浄液を用いて半導体ウェーハを洗浄する技術が開示されている。

【0006】しかしながら、これらの従来技術が開示する洗浄液は、洗浄液の安定性ならびに洗浄効果の維持特性において、必ずしも十分満足のいくものではない。また、従来提案されているキレート剤ないし錯化剤、たとえば、特開平3-219000号に開示されているクエン酸、酒石酸、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸などの錯化剤は、特定の金属（たとえば、Fe）の吸着を抑制する点においては効果が認められものの、洗浄に際して使用薬品や洗浄容器中に混入しやすいCu、Ni、Zn、Alなどの金属成分に対しては、吸着抑制効果が必ずしも高くない。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は従来技術の問題点を解消するためになされたものであり、パーティクル、金属不純物の双方に対し良好な除去効果を有するとともに、洗浄工程の簡略化を図ることができる半導体ウェーハ用処理液を提供することを目的とする。

【0008】本発明による半導体ウェーハ用処理液は、水性溶媒とアルカリ性成分とからなるウェーハ処理液で

あつて、該処理液中に、ウェーハ表面への金属の吸着作用を抑制する吸着防止剤が添加されてなることを特徴とするものである。

【0009】本発明によるウェーハ用処理液は、従来アルカリ系のウェーハ処理液中で発生し易かったウェーハ表面への微量金属成分の吸着を効果的に抑制するキレート剤などの成分を含有しているので、単独のウェーハ処理液による洗浄によって、従来の酸性ウェーハ処理液とアルカリ性ウェーハ処理液の双方の長所を兼ね合せた洗浄効果を得ることが可能となる。

【0010】さらに本発明においては、キレート剤を選択することによって、洗浄液の安定性ならびに洗浄効果の維持特性において特にすぐれた処理液を提供することが可能である。

【0011】さらに本発明においては、pH5～7の範囲の水溶液にウェーハ表面への金属の吸着作用を抑制する吸着防止剤が添加されてなる処理液をも提供することができ、上述したと同様の効果を発現させることもできる。

【0012】以下、本発明のウェーハ用処理液について詳細に説明する。本発明のウェーハ用処理液は、水性溶媒とアルカリ性成分とから基本的になるが、この場合のアルカリ性成分としては、 NH_4OH 、 NaOH 、 NaOH 、 KOH 、コリンおよびこれらの混合物からなる群より選択された少なくとも1種が好ましく用いられ得る。

【0013】本発明においてはさらに H_2O_2 、などの酸化剤を適宜添加することができる。この場合の酸化剤は、アルカリ性成分によるシリコンエッチング作用の抑制剤およびエッチング作用によるシリコンウェーハ表面荒れ抑制剤として作用する。

【0014】アルカリ性成分の含有量は $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系を例にすると0.1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは、1～10重量%である。酸化剤の添加量としては0.5～10重量%が好ましく、さらに好ましくは、1～5重量%である。

【0015】水性媒体としては、水が好ましく用いられる。吸着防止剤は、ウェーハ表面への金属の吸着作用を抑制する成分であつて、キレート剤その他の成分が用いられ得る。具体的には、エチレンジアミン-N、N、N⁺、N⁻-テトラキス（メチレンホスホン酸）、ニトリ

ロトリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N'-ビス（メチレンホスホン酸）およびこれらの混合物からなるリン酸系のキレート剤の群から選択された少なくとも1種、あるいは、エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン-N, N, N', N'-四酢酸、N, N-ジ（ヒドロキシエチル）グリシン、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール-N, N, N', N'-四酢酸、ジエチレントリアミン-N, N, N', N"-五酢酸、エチレンジアミン-N, N'-二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ニプロピオン酸、N-エドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸、グリコールエーテルジアミン-N, N, N', N'-四酢酸、ヘキサメチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1, 2-ジアミノ-N, N, N', N'-四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレントラミン-N, N, N', N'', N''', N'''-六酢酸、4, 7-ジフェニル-2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ジフェニルアミン、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン、N-シナモイル-N-フェニルヒドロキシルアミン、3, 3'-ビス[N, N-ジ（カルボキシメチル）アミノメチル]フルオロセイン、4-メチルンベリフェロン-8-メチレンイミノ二酢酸、1-（1-ヒドロキシ-4-メチル-2-フェニルアゾ）-2-ナフトール-4-スルホン酸、2, 5-ジクロロ-3, 6-ジヒドロキシー-p-ベンゾキノ、ジアンチピリルメタン、1-（2-ヒドロキシアゾ）-2-ヒドロキシベンゼン、2, 2'-ジピリジル、ベンジジン-3, 3'-ジカルボキシル-N, N'-四酢酸、2-フリルジオキシム、3, 3'-ジ（N-カルボキシメチルアミノメチル）-θ-クレソルスルホンフタレイン、2, 2'-ビベンゾオキサゾリン、3, 3'-ジ（N-カルボキシメチルアミノメチル）チモールスルホンフタレイン、プルブリック酸、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、θ-ニトロフェニルアルソン酸、2-ニトロソ-5-（N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ）フェノール、2-ニトロソ-5-（N-エチル-N-スルホプロピルアミノ）フェノール、2-ヒドロキシ-1-（2-ヒドロキシ-4-スルフォ-1-ナフチルアゾ）-3-ナフトイック酸、1-（2-ピリジルアゾ）-2-ナフトール、2, 2'-2"-ニトリロトリエタノール、4, 4, 4-トリフルオロ-1-フェニル-1, 3-ブタネジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタネジオン、4, 4, 4-トリフルオロ-1-（2-フリル）-1, 3-ブタネジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタネジオン、4, 4, 4-トリフルオロ-1-（2-チエニ

ル）-1, 3-ブタネジオンおよびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種が用いられ得る。上述したうちでも、安定性ならびに洗浄効果の長期間にわたる維持の点で、リン酸系のキレート剤、たとえば、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラキス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、およびエチレンジアミン-N, N'-ビス（メチレンホスホン酸）が特に好ましい。

【0016】本発明においては、上記吸着防止剤を組合せて添加することによって、さらに良好な金属除去効果を得ることが可能である。このような効果を得るための好ましい組合せとしては、次のようなものがある。

【0017】たとえば、 NH_4OH （30%）： H_2O_2 （35%）： H_2O =1：1：10（容積比）にNTPOなどのリン酸系キレート剤を5mg/リットル程度添加したものである。

【0018】吸着防止剤の添加量は、1～200mg/リットルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、3～50mg/リットルである。1mg/リットル未満の添加では添加効果が発現し難く、一方、1000mg/リットルを超えて添加すると、吸着防止剤中の不純物による洗浄液の純度劣化や、吸着防止剤起因のウェーハ表面異状発生の危険性が高くなるので好ましくない。

【0019】本発明のウェーハ用処理液は、アルカリ性洗浄を基本作用としているが、後述する実施例の結果からも理解されるようにウェーハ表面への金属吸着は効果的に抑制され、しかもアルカリ性洗浄における利点であるすぐれたパーティクル除去効果を低減させることもない。したがって、1回のみの洗浄によって酸性洗浄とアルカリ洗浄の双方の利益を得ることができる。なお、本発明においては、アルカリ性水性媒体に代えて、pH5～7の範囲の水溶液としても適用することが可能であり、このような態様においても同様の効果を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

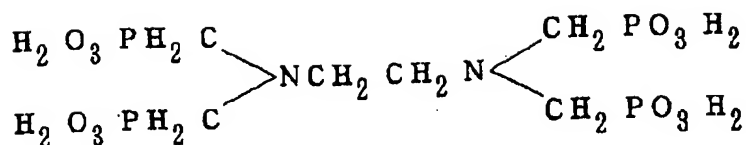
実施例1

NH_4OH （30%）： H_2O_2 （35%）： H_2O が、容積比で1：1：10である従来条件のアルカリ性ウェーハ処理液と、このアルカリ性ウェーハ処理液に3種のキレート剤、①NTPO、②EDTPO、③EDDPOを、各々、1mg/リットル2mg/リットル、4mg/リットル添加した計8種のウェーハ処理液を使用し、通常の鏡面ウェーハ（CZ、Nタイプ）を70℃の液温で10分間洗浄後10分間水洗し、洗浄効果を比較した。上記キレート剤の化学式は以下の通りである。

①NTPO：ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）

【0021】

【化1】



②EDTPO: エチレンジアミン-N, N, N', N'-
ーテトラキス (メチレンホスホン酸)

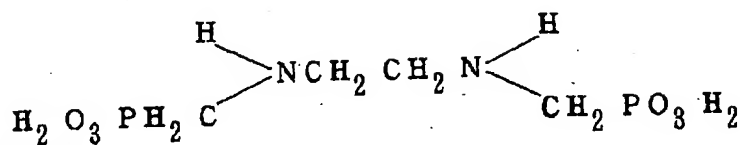
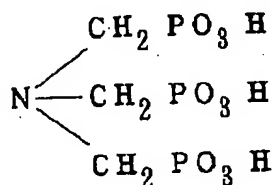
【0022】

【化2】

③EDDPO: エチレンジアミン-N, N'-ビス (メ
チレンホスホン酸)

【0023】

【化3】



吸着防止剤の添加量 (重量比) は以下の通りである。

キレート剤	1mg/l	2mg/l	4mg/l
NTPO	A-1	A-2	A-4
EDTPO	-	B-2	B-4
EDDPO	-	C-2	C-4

洗浄ならびにその評価は以下の条件で行った。

評価枚数: 2枚/条件

ウェーハ処理液温: 70℃

洗浄時間: 10分間

得られた結果を、下表に示す。

【0024】

【表1】

第 1 表

[強制汚染ウェーハに対する洗浄効果]

評価枚数：2枚/条件

吸着防止剤	添加量 mg/lit	MCL ($\times 10^{10}$ Atoms/cm ²)				パーティクル数 (個/ウェーハ)
		Fe	Al	Zn	Ni	
無し	0	12	9200	120	20	5
		13	4500	85	22	4
NTPO	1	18	4700	130	24	6
	(A-1)	17	4500	100	25	2
	2	(-)	4700	1.4	(-)	4
	(A-2)	0.8	4900	1.8	(-)	3
	4	(-)	5100	1.2	(-)	1
	(A-4)	(-)	5300	1.0	(-)	5
EDTPO	2	(-)	5200	0.9	(-)	7
	(B-2)	1.8	4500	0.9	(-)	8
	4	(-)	5000	1.1	(-)	8
	(B-4)	1.7	4700	1.0	(-)	5
EDDPO	2	1.9	4800	2.7	6.0	4
	(C-2)	6.6	4900	2.7	6.7	6
	4	2.2	5200	1.3	(-)	2
	(C-4)	5.4	5500	1.4	4.8	6
洗 浄 前		85	8700	190	130	118
		63	8000	180	110	125
検 出 限 界		0.6	4.0	0.1	3.8	0.2 μ m

(-) は検出限界以下

上記表から明らかなように、吸着防止剤の添加によって、金属 (Fe, Al, Zn) のウェーハ表面への吸着量が低減したことが確認された。吸着防止効果は、吸着防止剤の添加量にほぼ比例して向上するが、添加量が 1 mg/リットル未満では低減効果が乏しいことが確認された。また、吸着防止効果は、キレート剤の種類によって若干差異が認められた (特に Al)。

【0025】不純物パーティクルの除去効果についても上記表に示すように、0.1 μ m 以上のパーティクルについての洗浄前後の増減挙動は、キレート剤添加の有

無、添加キレート剤の種類により大きな変化は認められなかった。

【0026】さらに、シリコンのエッチング速度については、下表 2 に示すように、70℃の液温で 100 分間洗浄時のシリコンのエッチング厚はキレート剤を添加しても大きな変化は見られなかった。したがって、吸着防止剤添加による悪影響のないことが確認された。

【0027】

【表 2】

第 2 表

キレート剤	NTPO	EDTPO	EDDPO	添加なし
添加量mg/lit	1 2	1 2	1 2	
エッチング厚 (Å/20分)	120 118	110 123	125 121	120

実施例 2

NH_4OH (30%) : H_2O_2 (35%) : H_2O が容積比で 1 : 1 : 5 である従来条件のアルカリ性水溶液ウェーハ処理液と、このアルカリ性ウェーハ処理液に 3 種のキレート剤、① 2-フリルジオキシム、② 2, 2'-ビベンゾオキサゾリン、③ 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを各々、10, 100, 500mg/リットル添加した計 10 種のウェーハ処理液を使用し、鏡面仕上げの直径 150mm の CZN 型ウェーハを 70℃ の

液温で 10 分間洗浄後 10 分間水洗いし、洗浄効果を比較した。洗浄効果の比較方法は、洗浄後にウェーハの鏡面仕上げ面を弗化水素酸水溶液の液滴を走査することで表面に残存している金属を液滴中に溶解し、この液滴をフレイムレス原子吸光法で分析する方法による。その結果を表 3 に示す。

【0028】

【表 3】

第 3 表

洗浄液 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$

各条件 10 枚の平均値

添 加 剤	添加量 mg/l	金属残存濃度 (atoms/cm ²) × 10 ¹⁰				
		Fe	Al	Zn	Ni	Cu
無し	0	65	310	150	70	35
	10	42	250	140	42	18
① 2-フリルジオキシム	100	38	238	115	3.2	10
	500	30	239	82	3.0	5.2
	10	52	110	83	38	33
② 2, 2'-ビベンゾオキサゾリン	100	3.2	16	42	42	15
	500	3.1	8	45	37	14
	10	18	53	40	32	18
③ 1-(2-ピリジルアゾ)- 2-ナフトール	100	17	10	1.2	5.1	1.2
	500	10	2	1.0	4.5	0.91

実施例 3

HF (49%) : H_2O が容積比で 1 : 100 である酸性水溶液 (従来条件) のウェーハ処理液と、このウェー

ハ処理液に α , β , γ , δ -テトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸を 100mg/リットル添加した計 2 種のウェーハ処理液を使用し、実施例 2 と同様の手順で

洗浄効果を比較した。その結果を表4に示す。

【表4】

【0029】

第 4 表

洗浄液HF:H₂O=1:100

各条件8枚の平均値

添 加 剤	添加量 mg/l	金属残存濃度 (atoms/cm ²) × 10 ¹⁰				
		Fe	Al	Zn	Ni	Cu
無し	0	1.3	5.8	3.2	1.1	12
α, β, γ, δ-テトラフェニル ボルフィンテトラスルホン酸	100	1.2	6.2	3.0	0.92	0.31

実施例 4

コリン (5%) : H₂O₂ (35%) : H₂O が容積比で1:5:30である従来条件のアルカリ性水溶液ウェーハ処理液と、このアルカリ性水溶液に2種のキレート剤、④エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラキス (メチレンホスホン酸)、⑤エチレンジアミン-N, N'-ビス (メチレンホスホン酸) を、各々100

mg/リットルあるいは④を50mg/リットルと⑤を50mg/リットル同時に添加した計4種のウェーハ処理液を使用し、実施例2と同様の手順で洗浄効果を比較した。その結果を表5に示す。

【0030】

【表5】

第 5 表

洗浄液コリン:H₂O₂:H₂O=1:5:30

各条件4枚の平均値

添 加 剤	添加量 mg/l	金属残存濃度 (atoms/cm ²) × 10 ¹⁰				
		Fe	Al	Zn	Ni	Cu
無し	0	82	280	56	83	31
④エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラキス (メチレンホスホン酸)	100	0.91	3.1	1.2	5.1	0.91
⑤エチレンジアミン-N, N'-ビス (メチレンホスホン酸)	100	1.3	5.3	0.93	4.0	0.82
④+⑤	④50 ⑤50	0.88	4.0	0.81	3.2	1.3

以上、実施例2～4の結果に示される様に吸着防止剤の添加によって金属のウェーハ表面への吸着量が低減したことが確認された。吸着防止効果は吸着防止剤の添加量にほぼ比例して向上するが、実施例4で示したキレート剤④エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラキス (メチレンホスホン酸) の添加量と金属残存量の関係を示す図1から分かるように、添加量は1～200mg/リットルで大きな効果があることが確認された。吸着防止効果はキレート剤の種類によって差異が認められる。このように、キレート剤を各種混合することにより吸着防止効果を高めることが可能となる。

【0031】アルカリ性水溶液、酸性水溶液に添加され

るキレート剤はそれぞれの液性において金属に対するキレート効果が最も発揮される。また、実施例4で示したような-CH₂PO₃H₂をその構造に有するリン酸系のキレート剤が例示したキレート剤の中で最も効果が高いことが認められた。

実施例 5 (安定性の比較)

6種類のキレート剤 (NTPO、EDTPO、EDDP O、EDTA (エチレンジアミン四酢酸)、NTA (ニトリロ三酢酸)、CyDTA (トランス-1, 2-シクロヘキサンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸)) を、同一の原料ロットから取った過酸化水素水 (重量濃度35%) へ夫々10⁻⁴mol /リットル濃度になるよう

に溶解させた。

【0032】その後、各々の溶液を、夫々、1日、10日、20日、30日ならびに40日間室温（25℃）の部屋で保管したのち、コリンおよび純水と混合し（混合後の組成比が、コリン0.1%、過酸化水素4%になるように調製）、70℃の温度で10分間、シリコンウェーハの洗浄を行った。まず、さらに純水で10分間リンスしたのち、乾燥し、ウェーハ表面にフッ化水素酸水溶液を走査させて表面に残存している金属成分を液滴中に溶解させ、この液滴をフレイムレス原子吸光法によって分析し、残存する鉄成分の量を測定した。

【0033】得られた分析結果を図2に示す。この図からわかるように、キレート剤がEDTA、NTA、CyDTAの場合は、キレート剤添加後、10日ないし20日経過することによって洗浄後におけるFe残存濃度が高くなる。これに対して、リン酸系のキレート剤（EDTPO、EDDPO、NTPO）の場合においては、40日経過後であっても、依然としてFe残存濃度が低レベルに止まることが確認された。すなわち、上記実施例におけるキレート剤はいずれも酸であるが、前者のグループは化合物中に $-\text{CH}_2\text{COOH}$ を有するのに対し

て、後者のグループは化合物中に $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ を有し、両者の作用効果の相違は、基の相違に起因するものと考えられる。すなわち、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 基を有するキレート剤は、過酸化水素溶液中における安定性にすぐれ、洗浄効果を長期間にわたって維持する上で好ましいことが確認された。

【0034】

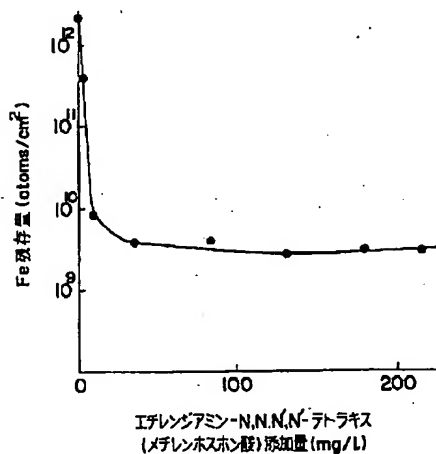
【発明の効果】本発明によるウェーハ処理液は、ウェーハ処理液に金属の吸着作用を抑制する吸着防止剤が添加されているので、ウェーハ表面への金属吸着は効果的に抑制され、しかもアルカリ性洗浄における利点であるすぐれたパーティクル除去効果を低減させることもない。したがって、1回のみ洗浄によって酸性洗浄とアルカリ洗浄の双方の利益を得ることができる。さらに本発明によれば、洗浄プロセスが簡略化され、洗浄コストの低減化が可能となる（薬液使用量の節減、時間短縮）。

【図面の簡単な説明】

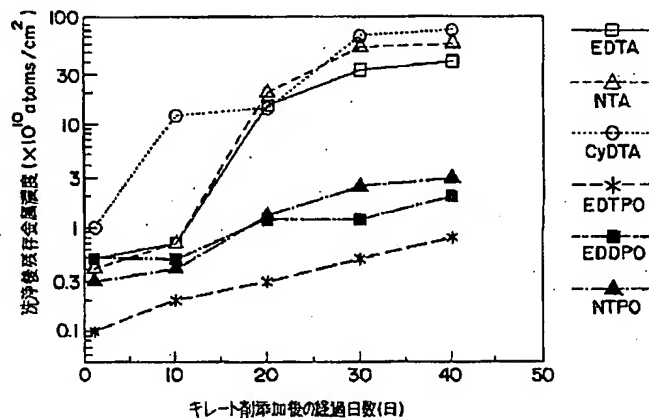
【図1】本発明の実施例における、キレート剤濃度とFe吸着量の関係を示す図。

【図2】キレート剤添加後の経過日数と洗浄後の残存金属濃度の関係を示す図。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.